07

Формирование световыводящей поверхности инфракрасных (850 nm) светоизлучающих диодов

© А.В. Малевская, Н.А. Калюжный, Д.А. Малевский, А.А. Блохин, М.В. Нахимович, Н.Д. Ильинская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия e-mail: amalevskaya@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 февраля 2024 г. В окончательной редакции 5 апреля 2024 г. Принято к публикации 10 апреля 2024 г.

Выполнены исследования в области постростовой технологии изготовления инфракрасных (850 nm) светоизлучающих диодов на основе AlGaAs/GaAs-гетероструктур, выращенных методом MOC-гидридной эпитаксии. Исследованы различные методы текстурирования и просветления световыводящей поверхности диодов, разработана технология формирования оптических элементов. Проведен анализ взаимосвязи технологии формирования чипов и фотоэлектрических параметров светоизлучающих диодов: интенсивности электролюминесценции, оптической мощности и внешней квантовой эффективности. В результате применения проведенных разработок достигнуто двукратное увеличение оптической мощности диодов, которая составила > 400 mW при токе 800 mA.

Ключевые слова: инфракрасный светоизлучающий диод, текстурирование, просветляющее покрытие, оптический элемент.

DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58130.47-24

Введение

Инфракрасные (ИК) светоизлучающие диоды (СИД) широко используются в качестве излучателей для оптических датчиков в беспроводных устройствах, в системах ночного видения, в воздушных дронах и т.д. [1,2]. Разработки новых конструкций приборов, обеспечивающих более эффективный вывод генерируемого излучения из кристалла, обусловлены повышенными требованиями к оптической мощности излучателей. Разработка гетероструктур с множественными квантовыми ямами (КЯ), встроенными структурными отражателями на основе слоев брегговского отражателя, дополнительными металлическими отражателями на основе Ад или Au, обеспечивающими отражение излучения, распространяющегося в сторону поглощающей подложки, позволяет достичь больших значений выходной мощности СИД [3-5].

Увеличение интенсивности вывода излучения достигается также оптимизацией технологии формирования фронтальной световыводящей поверхности СИД. Основными методами являются текстурирование поверхности, осаждение просветляющего покрытия и формирование оптического элемента (ОЭ), а также комбинирование данных методов. Формирование текстурированной развитой световыводящей области увеличивает площадь поверхности для выхода, генерированного в активной области излучения, а также изменяет угол отражения падающих фотонов, что увеличивает вероятность их выхода из кристалла при многократном отражении. Формирование просветляющего покрытия на световыводящей поверхности повышает долю выходящего излучения. Корпусирование кристаллов СИД заключается в формировании на световыводящей поверхности ОЭ, изготовленного из материала, обладающего оптической прозрачностью, со значением показателя преломления nмежду воздухом и GaAs (1 < n < 3), высокой стабильностью и герметичностью. Использование материала ОЭ со значением показателя преломления ниже, чем у полупроводника, но выше чем у воздуха, понижает угол полного внутреннего отражения и повышает вывод излучения из кристалла [6].

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования по оптимизации технологии формирования световыводящей поверхности кристаллов СИД. Разработаны новые методы текстурирования поверхности, оптимизированы составы слоев просветляющих покрытий и выполнена разработка различных конструкций ОЭ. Проведен анализ влияния различных технологических подходов на равномерность вывода излучения, внешний квантовый выход и оптическую мощность ИК СИД.

Технология формирования СИД со встроенным металлическим отражателем

Изготовление ИК СИД с длиной волны излучения 850 nm осуществлялось на основе AlGaAs/GaAsгетероструктур с множественными КЯ в активной области, выращенных на подложках GaAs *n*-типа проводимости методом МОС-гидридной эпитаксии. Постростовая технология формирования кристаллов СИД включает процесс встраивания металлического отражателя между активной областью гетероструктуры и подложкой с использованием операций переноса гетероструктуры на подложку-носитель и удаления ростовой подложки [7,8].

Необходимость селективного удаления ростовой подложки n-GaAs накладывает определенные требования на конструкцию и последовательность роста слоев AlGaAs/GaAs-гетероструктуры. Эпитаксиальное выращивание гетероструктуры начинается с формирования стоп-слоя Al_{0.9}Ga_{0.1}As с высоким содержанием Al, обладающим высокой степенью селективности травления по отношению к материалу подложки GaAs в составах на основе перекиси водорода и аммиака и на основе перекиси водорода и лимонной кислоты. Далее кристаллизуется сильнолегированный контактный слой GaAs *п*-типа проводимости, используемый для формирования омического контакта и выполняющий также функцию стоп-слоя для селективного удаления слоя AlGaAs. Затем формируется слой растекания Al_{0.2}Ga_{0.8}As *n*-типа проводимости с толщиной, увеличенной до 4-6 µm, так как в данном слое проводится формирование текстурированной световыводящей поверхности методом травления на глубину 1–2µm.

Активная область гетероструктуры включает шесть InGaAs KЯ, заключенных между слоями Al_{0.2}Ga_{0.8}As и широкозонными барьерными Al_{0.4}Ga_{0.6}As-слоями *n*- и *p*-типа проводимости. На завершающем этапе эпитаксиального выращивания кристаллизуется высоколегированный контактный слой GaAs *p*-типа проводимости для формирования тыльного точечного контакта.

Технология встраивания металлического отражателя путем переноса гетероструктуры на подложку-носитель GaAs включает следующие постростовые этапы:

— формирование точеного омического контакта ($\emptyset 10 \,\mu$ m с шагом 75 μ m) к контактному слою p^+ GaAs;

— удаление контактного слоя p^+ GaAs в местах, свободных от точечного омического контакта;

— осаждение металлического отражателя на основе серебра;

 монтаж подложки-носителя GaAs с использованием соединения золото-индий;

— удаление ростовой подложки *n*-GaAs и стоп-слоя Al_{0.9}Ga_{0.1}As;

— формирование световыводящей поверхности;

— осаждение фронтального омического контакта к контактному слою n^+ GaAs;

— создание разделительной мезаструктуры $1 \times 1 \text{ mm}^2$ и резка структуры;

— монтаж и корпусирование кристаллов СИД.

Формирование световыводящей поверхности ИК СИД оказывает существенное влияние на вывод излучения из кристалла и, соответственно, на оптическую мощность изготавливаемых приборов. Основными этапами являются:

текстурирование световыводящей поверхности,

 осаждение диэлектрического просветляющего покрытия,

— монтаж оптического элемента.

2. Текстурирование световыводящей поверхности

В технологии изготовления СИД используются различные методы текстурирования поверхности с использованием плазмохимического и жидкостного химического травления [9,10]. Ранее проведенные исследования [11] показали, что максимальные значения электролюминесценции достигаются при текстурировании световыводящей поверхности методом жидкостного химического травления в два этапа. Предварительно проводится травление контактного слоя n^+ GaAs в разбавленном травителе на основе перекиси водорода и аммиака (NH₄OH: H₂O₂ в соотношении массовых частей 2:1) в течение 10 s, далее выполняется текстурирование твердого раствора Al_{0.2}Ga_{0.8}As в травителе на основе плавиковой кислоты, фтористого аммония и перекиси водорода (NH₄F: H₂O₂: HF в соотношении массовых частей 21:4:3) в течение 30 s. Профиль текстурированной поверхности, измеренный на стилусном профилометре представлен на рис. 1, а, высота пиков составила 1500-2500 Å. Для формирования более развитой световыводящей поверхности проведено исследование текстурирования в травителе на основе NH₄F:H₂O₂:HF твердого раствора Al_{0.2}Ga_{0.8}As вместе с контактным слоем n^+ GaAs в течение 30 s, без предварительного травления в аммиачно-перекисном травителе. За счет разницы скоростей травления (Vet) полупроводниковых материалов $(V_{et_GaAs} < V_{et_AlGaAs})$, слой n^+GaAs выполняет функцию локальной маски для травления Al_{0.2}Ga_{0.8}As. Поэтому наблюдается увеличение высоты пиков текстурированной поверхности до 3000-8000 Å (рис. 1, *b*), что обеспечивает увеличение площади световыводящей поверхности и соответственно максимальный рост интенсивности электролюминесценции.

Световыводящая поверхность в результате текстурированя в травителе на основе $NH_4F:H_2O_2:HF$ в течение 30 s в непрерывном режиме травления имеет вид полусфер со сглаженной фронтальной плоскостью (рис. 2, *a*), глубина травления составляет $1-2\mu$ m. Таким образом, при падении фотонов на сглаженную область не будет происходить существенного изменения угла отражения, что приведет к увеличению потери доли излучения.

Проведено исследование режима травления с прерыванием химической реакции путем промежуточного промывания деионизованной водой. Текстурирование проводилось в травителе на основе $NH_4F:H_2O_2:HF$ в течение трех циклов по 10-12 s с промежуточным промыванием. Глубина травления сохраняется, но при этом прерывание химической реакции ведет к остановке процесса образования полусферы, а продолжение травления к появлению новых полусфер, что обеспечивает формирование развитой текстурированной поверхности с увеличенной площадью для вывода генерированного излучения (рис. 2, *b*).



Рис. 1. Профиль текстурированной световыводящей поверхности СИД при двухэтапном травлении последовательно в травителях NH₄OH:H₂O₂ и NH₄F:H₂O₂:HF (*a*) и при одностадийном травлении в NH₄F:H₂O₂:HF (*b*).



Рис. 2. Изображение, полученное на сканирующем (растровом) электронном микроскопе, скола гетероструктуры AlGaAs/GaAs после текстурирования поверхности в травителе NH₄F:H₂O₂:HF в непрерывном режиме (*a*) и в режиме с прерыванием химической реакции (*b*).

Основной сложностью при проведении жидкостного химического травления является достижение равномерной смачиваемости поверхности, что сказывается на однородности текстурирования. Для анализа равномерности травления структуры регистрировалось распределение электролюминесценции кристаллов СИД, с использованием оптического микроскопа и цифровой видеокамеры, при пропускании заданного тока ($I_{\text{LED}} = 10 \text{ mA}$). На образцах СИД с неоднородным текстурированием наблюдалось появление пятен, свидетельствующих о локальном снижении интенсивности электролюминесценции. Предварительное смачивание поверхности потоком деионизованной воды и перемешивание в ходе травления позволяет достичь увеличения равномерности текстурирования и соответственно увеличения интенсивности электролюминесценции.

3. Просветляющие покрытия

Дополнительного увеличения вывода излучения из кристалла СИД можно достигнуть путем формирования просветляющих покрытий на текстурированной световыводящей поверхности, обеспечивающих снижение коэффициента отражения падающего излучения и увеличение угла полного внутреннего отражения при использовании покрытий со значением коэффициента преломления между полупроводником и воздухом. Для оптимизации технологии формирования покрытий с минимальным значением коэффициента отражения на рабочей длине волны СИД (850 nm) были проведены исследования различных материалов для формирования однослойных и многослойных покрытий: на основе TiO_x (при *x* близком κ 2), SiO₂, Ta₂O₅, наносимых методом магнетронного распыления, а также на основе Si₃N₄, осаждаемого методом низкотемпературного плазмоактивированного пиролиза.

Исследования параметров просветляющих покрытий проводились путем осаждения отдельных слоев исследуемых диэлектрических материалов на подложку кремния. Подложка кремния выбрана для удобства проведения измерений в широком диапазоне длин волн, так как кремний поглощает излучение с длиной волны до 1000 nm. Искажение спектральной зависимости коэффициента отражения просветляющих покрытий при переходе на материал полупроводниковой гетероструктуры AlGaAs/GaAs является незначительным и учитывалось путем перерасчета толщины осаждаемых слоев. Для разных просветляющих покрытий были измерены спектральные зависимости коэффициента отражения нормального излучения на спектрорадиометре. При оптимизации толщин слоев и параметров осаждения были получены минимальные значения коэффициента отражения излучения от подложки кремния с нанесенными просветляющими покрытиями на длине волны 850 nm (рис. 3). Исследования показали, что однослойное покрытие на основе SiO₂ не обеспечивает



Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициентов отражения просветляющих покрытий на основе Si_3N_4 (1), TiO_x/SiO_2 (2), SiO_2 (3) и Ta_2O_5 (4), нанесенных на подложку кремния.

низких значений коэффициента отражения. Используя однослойное покрытие на основе Ta_2O_5 или Si_3N_4 возможно понизить коэффициент отражения до 0.5-1%. Осаждение двуслойного просветляющего покрытия на основе TiO_x/SiO_2 обеспечивает достижение коэффициента отражения < 0.1% на длине волны 850 nm.

Важным аспектом при выборе материала просветляющего покрытия является также технология его формирования на развитой текстурированной световыводящей поверхности. Двуслойное просветляющее покрытие на основе TiO_x/SiO_2 осаждается методом магнетронного распыления. Особенностью данного метода является распыление материалов коллимированным пучком, что положительно сказывается на однородности толщины осаждаемых слоев на ровной планарной поверхности, но при этом наблюдается существенное снижение толщины покрытия на наклонных областях текстурированной поверхности, что, в свою очередь, повышает коэффициент отражения падающего излучения. Просветляющее покрытие на основе Si₃N₄ осаждается методом низкотемпературного плазмоактивированного пиролиза, который обеспечивает объемное равномерное осаждение покрытия, как на планарную, так и на развитую поверхность.

Анализ параметров изготовленных кристаллов СИД с нанесением разработанных просветляющих покрытий $(TiO_x/SiO_2 \ u \ Si_3N_4)$ показал близкие значения оптической мощности, что свидетельствует о возможности использования этих материалов в технологических операциях при изготовлении приборов.

4. Оптический элемент

Использование оптического элемента, формируемого на световыводящей поверхности кристалла, существенно повышает вывод излучения из СИД. Изготовление ОЭ проводится после монтажа кристалла СИД



Рис. 4. Схематические изображения ИК СИД, смонтированных на керамические теплоотводящие основания, с силиконовой полусферой (*a*) и пластиковым корпусом (*b*): *1* — теплоотводящее основание, *2* — кристалл СИД, *3* — силикон, *4* — пластиковый корпус.



Рис. 5. Зависимость оптической мощности (P) (a) и внешней квантовой эффективности (η) от тока (I) (b) ИК СИД без ОЭ (I), с ОЭ из пластикового корпуса с силиконовой заливкой (2) и из силиконовой полусферы (3).

на керамическое теплоотводящее основание и разварки токоотводящей золотой проволоки.

Были исследованы различные типы ОЭ: силиконовая полусфера и пластиковый корпус с силиконовой заливкой (рис. 4). Изготовление ОЭ осуществлялось путем заливки двухкомпонентного силикона марки Elastosil® S604 с коэффициентом преломления ~ 1.34 (на длине волны 850 nm) в полусферическую матрицу или в пластиковый корпус. Далее проводился монтаж кристалла СИД к ОЭ и полимеризация силикона. Изготовление ОЭ в виде полусферы облегчает вывод излучения во внешнюю среду.

Технология формирования ОЭ путем заливки силикона герметизирует кристалл СИД, что обеспечивает его защиту от воздействия параметров окружающей среды, позволяет увеличить срок его эксплуатации и понижает деградацию фотоэлектрических параметров.

5. Параметры ИК СИД

Определение параметров ИК СИД проводилось в импульсном режиме ($\tau_{imp} = 5-300 \, \mu s$), оптическая мощность измерялась с учетом спектральной фоточувстви-

тельности фотоприемника), а квантовая эффективность рассчитывались по формуле $\eta_{\text{ext}} = \frac{P/(hv)}{I/e}$, где P — измеренная оптическая мощность, P/hv — число испущенных в секунду светодиодом фотонов, I/e — количество инжектированных электронов в секунду [6].

Проведены измерения оптической мощности (рис. 5, *a*) и внешней квантовой эффективности (EQE) (рис. 5, *b*) ИК СИД, изготовленных с использованием описанных выше технологических методов:

— эпитаксиальный рост AlGaAs/GaAs-гетероструктуры с множественными КЯ;

 — встраивание металлического отражателя на основе серебра, обеспечивающего коэффициент отражения падающего излучения > 96%;

— перенос гетероструктуры на *n*-GaAs подложкуноситель;

— удаление ростовой подложки;

 — равномерное текстурирование световыводящей поверхности методом жидкостного химического травления в травителе на основе NH₄F:H₂O₂:HF в режиме с прерыванием химической реакции;

— формирование на световыводящей поверхности просветляющего покрытия на основе слоев TiO_x/SiO_2 ;

893

 монтаж ОЭ двух типов: силиконовая полусфера и пластиковый корпус с силиконовой заливкой.

Использование различных типов ОЭ оказывает существенное влияние на оптическую мощность и внешнюю квантовую эффективность ИК СИД. Изготовление диодов без ОЭ позволяет достичь значений EQE $\approx 22\%$ в диапазоне токов 100-400 mA. При этом монтаж ОЭ ведет к увеличению EQE примерно в 2 раза, что свидетельствует о значительном увеличении вывода излучения из кристалла. Достигнуты значения оптической мощности > 400 mW при токе 800 mA. EQE $\approx 42\%$ в диапазоне токов 150-300 mA достигнуты при использовании ОЭ в виде силиконовой полусферы. Значения оптической мощности и EQE ИК СИД с ОЭ, изготовленным на основе пластикового корпуса, несколько ниже, чем при использовании ОЭ, выполненным в виде силиконовой полусферы, из-за поглощения доли излучения в материале ОЭ. Однако использование пластикового корпуса значительно увеличивает надежность прибора, понижает уровень воздействия параметров окружающей среды, увеличивает срок эксплуатации СИД.

В наших более ранних исследованиях [12] достигнуты значения оптической мощности 220 mW при токе 800 mA. Таким образом, проведенные разработки позволили достигнуть двукратного увеличения оптической мощности по сравнению с ранее опубликованными результатами.

Заключение

Проведены исследования в области постростовой технологии изготовления ИК СИД на основе эпитаксиальных AlGaAs/GaAs-гетероструктур, направленные на увеличение вывода излучения ($\lambda = 850 \, \mathrm{nm}$) и выходной оптической мощности приборов. Разработан метод текстурирования световыводящей поверхности СИД с составом на основе $NH_4F: H_2O_2: HF$ в течение трех циклов по 10-12 s с промежуточным прерыванием химической реакции. Проведена оптимизация просветляющих покрытий, достигнут минимальный коэффициент отражения < 0.1% для длины волны излучения 850 nm при нанесении двуслойного покрытия на основе TiO_x/SiO₂. Разработана технология формирования ОЭ двух типов: в виде пластикового корпуса с силиконовой заливкой, обеспечивающего высокую надежность работы прибора, и силиконовой полусферы, позволившая достичь двукратного увеличения значений оптической мощности (> 400 mW при токе 800 mA).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- A.G. Entrop, A. Vasenev. Energy Proced., **132**, 63 (2017). DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.636
- [2] M. Kitamura, T. Imada, S. Kako, Y. Arakawa. Jpn. J. Appl. Phys., 43, 2326 (2004). DOI: 10.1143/JJAP.43.2326
- [3] H.-J. Lee, L.-K. Kwac. J. Luminescence, 250, 119086 (2022).
 DOI: 10.1016/j.jlumin/2022/119086
- [4] H.-J. Lee, G.-H. Park, J.-S. So, Ch.-H. Lee, J.-H. Kim, L.-K. Kwac, Infrared Phys. Technol., 118, 103879 (2021). DOI: 10.1016/j.infrared.2021.103879
- [5] H.-J. Lee, I.-K. Jang, D.-K. Kim, Y.-J. Cha, S.W. Cho. Micromachines, 13, 695 (2022). DOI: 10.3390/mi13050695
- [6] E.F. Shubert. *Light-Emitting Diodes* (Rensselaer Polyt. Inst., NY, USA, 2018), ed. 3, p. 660.
- [7] А.В. Малевская, Н.А. Калюжный, Д.А. Малевский, С.А. Минтаиров, А.М. Надточий, М.В. Нахимович, Ф.Ю. Солдатенков, М.З. Шварц, В.М. Андреев. ФТП, 55 (8), 699 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.08.51143.9665
- [8] А.В. Малевская, Н.А. Калюжный, Ф.Ю. Солдатенков, Р.В. Левин, Р.А. Салий, Д.А. Малевский, П.В. Покровский, В.Р. Ларионов, В.М. Андреев. ЖТФ, 93 (1), 170 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.01.54078.166-22
- [9] Yuan Qin, Xia Guo, Wen Jing Jiang, Rong Fang, Guang Di Shen. Proc. SPIE-OSA-IEEE Asia Communication and Photonics (Shanghai, China, 2009), v. 7635, p. 763505-1.
- [10] R. Windisch, B. Dutta, M. Kuijk, A. Knobloch, S. Meinlschmidt, S. Schoberth, P. Kiesel, G. Borghs, G.H. Döhler, P. Heremans. IEEE Trans. Elect. Dev., 47 (7), 1492 (2000).
- [11] А.В. Малевская, Н.Д. Ильинская, Н.А. Калюжный, Д.А. Малевский, Ю.М. Задиранов, П.В. Покровский, А.А. Блохин, А.В. Андреева. ФТП, 55 (11), 1086. DOI: 10.21883/FTP/2021/11/51565/9679
- [12] А.В. Малевская, Н.А. Калюжный, Д.А. Малевский, П.В. Покровский, В.М. Андреев. ЖТФ, 94 (4), 632 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.04.57534.261-23